

Title	たった1つの-CH 基の向きの違いで物性が変った不斉中心を有する有機伝導体 β -(BEDT-TTF) ₂ (rac および S-PROXYL-CONHCH ₂ SO ₃) の構造と物性の比較
Author(s)	坏, 広樹
Citation	大阪大学低温センターだより. 171 p.2-p.8
Issue Date	2021-01
oaire:version	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/81809
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

たった1つの-CH基の向きの違いで物性が変わった 不斉中心を有する有機伝導体 β'' -(BEDT-TTF)₂(*rac*-および*S*-PROXYL- CONHCH₂SO₃)の構造と物性の比較

阪大院理 坪 広樹

E-mail : akutsu@chem.sci.osaka-u.ac.jp

1. 分子性導体について

私はもうそろそろ四半世紀、有機物なのに電気の流れる有機伝導体の研究を行って来ている。それも高分子ではなくて低分子を扱っているの、分子性導体とも呼ばれる。皆さんが普通に思い浮かべるのは、共役の広がった分子だろう。ベンゼンがいくつもつながったポリアセンは、分子の中でケクレ構造がたくさんあり、分子の隅から隅まで共役が広がっているの、電気を流しそうな気がする。実際、英国の共同研究者の学生が最近有機FET（電界効果トランジスター）に用いるためテトラセンの誘導体を合成し、伝導度を測定してみたいとメールして来た。しかし、このような共役が広がった分子の結晶にテスターを当てても針が振れる（は古いですね。今なら差し詰め、抵抗を数字として表示する、でしょうか？）ことはまずない。私が小学生の時にこのようなクイズがあった。「小学校から家までは1,200 mである。また、小学校の校庭は1周200 mである。さて、校庭を何周回ったら家に辿り着くだろうか？」答えは当然だが、校庭を何周回っても家にはたどり着かない、である。このクイズの場合、校庭から外に出て家に帰るのに困難はないはずであるが、ポリアセンのような共役分子の場合、電子が分子から離れて隣の分子に移ることは2つの大きなハードルがある。つまり、校庭（分子内の π 共役）をグルグル回することはできるが、校庭から外へ出るのは難しいという事になる。まず1つ目が(1)共役安定化である。分子の中で電子は対になり結合性軌道に入っている。安定な軌道から電子が飛び出ていくにはよって、相当なエネルギーが必要である。2つ目が(2)電子間反発である。何らかの方法で電子が飛び出たとする。しかし、電気が流れるには隣の分子に電子が入らなければならないが、ここにまた大きなハードルがある。隣のHOMOには電子対があり、大きな電子間反発があるため入れない。さらに、LUMO 軌道は普通エネルギー的に高い位置に存在し、電子を簡単には受け入れない。これら2つのハードルを工夫して乗り越え、電気を流す物質はできている。以降はドナー・アニオン型分子性導体について紹介するが、アクセプター・カチオン型も原理はほぼ同様である。まず、(1)のハードルを乗り越えるため、電子が飛び出しやすい分子を分子設計により開発した。それが1970年にアメリカの有機合成化学者である Wudl 先生が開発した tetrathiafulvalene (TTF)である（図1）[1]。

片方の環にまず注目する。この環の π 電子の数を数える。S原子も sp^2 混成を取ってp軌道が π 共役に加わり、2つ電子を有しているので、 π 共役に2つの電子を供出する。C原子

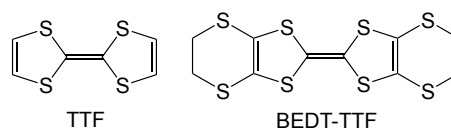


図1. ドナー分子の構造

はそれぞれ1つを供出するので、5員環では計7つの π 電子があることになる。さて、有機物が芳香属性を持つには、 π 電子数が $4n + 2$ 個存在する必要があるという法則があり、Hückel則と呼ばれている。実際、7電子系であるTTFの単体では、2重結合は2重結合、単結合は単結合になっていて共役は存在しない。この7電子系の5員環から電子を1つ抜くと6電子系になるので、Hückel則に従うことになり、共役安定化によって分子は安定化する。よって、電子が飛び出しやすい分子ができたことになる。実際、この分子の酸化電位は低い。このような分子設計にて(1)のハードルを超えることに成功した。なお、この5員環が2つあることが電気伝導性を示すことのミソになっていて、後で触れる。しかし、TTF単体ではやはり(2)のハードルを超えることができず、実際単体はオレンジ色で、電気は全く流さない。そこで、HOMOに空席を作ることにより(2)のハードルを超えたのがドナー・アニオン型分子性導体であり、TTFなど電子を放出しやすいドナー分子から何らかの方法（化学的に酸化する、電気化学的に酸化する、アクセプターと組み合わせるなど）で電子を飛び出させカチオンとし、それとアニオンとを組み合わせることによりできた塩（カチオンとアニオンの組み合わせなので「塩」と呼ぶ）である。この時、TTFが+2価になってしまうと、2nd HOMOが伝導しなければならず、どちらの環も共役安定化してしまうので、電子が飛び出し難く、電気は流れない。5員環1つの場合の+1価でも同様である。2環あり、片方のみがカチオンになっている場合、HOMOには電子が1ついることになり、電子が隣の分子に移る時、(2)電子間反発は感じるが、隣の分子上の電子はさらに隣に逃げるができるため、(2)ははずっと弱くなり、電気をよく流すようになる。カチオンどうしが接触することにはさらに利点がある。今、TTFカチオンは開殻分子であるので、電子が孤立している。この電子を隣の分子と共有すると、共役安定化することができて、カチオンが孤立しているより安定である。TTFの改良版であるBEDT-TTF（図1）は最も金属や超伝導体の塩を輩出しているドナーであるが、このドナーの場合、ドナーとモノアニオンの比は2:1、つまり、BEDT-TTFの形式電荷は+0.5価になるのが一般的である。1つの電子を2つに割ることはできないので、1つの電子は2つ以上の分子に共有されていることになる。いかにも電気を流しやすそうでしょう？有機伝導体については優しい解説書がいくつか出ている[2,3]。

よく電気を流す塩では一般的に、ドナーやアクセプター分子の+0.5価のイオンが二次元的に配列し、例えばBEDT-TTFでは、S原子同士多く接触するように積み重なって寄り集まった構造を作り、その中を電子が流れる。この2次元伝導シートと、対イオンからなる絶縁シートが交互に積み重なった構造になっている。この

同じ+0.5価のドナーがどう積み重なるかによって物性が全然違うのが有機伝導体の不思議なところである。BEDT-TTF分子の有機伝導体中での配列の代表的な例を図2に示した。大雑把な話だが、 α や β' では半導体を与えやすく、 κ や β では金属を与えやすい傾向がある[4]。なお、 α や β' ではより金属に近いもの、 κ や β ではより半導体に近いもの、つまり半導体と金属の中間の性質を持つ塩から超伝導体が発見されている。

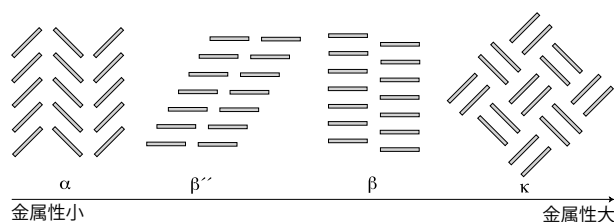


図2. 分子を長軸方向から見た時のBEDTTTF層の分子配列の模式図と金属性の関係

2. 本研究について

さて、我々はその中で、機能性分子にアニオンとなる置換基を導入してアニオンとし、これを対イオンとするドナー (D)・アニオン (X) 型 (D_2X 型) 有機伝導体の開発を行ってきた。また最近、カチオンとなる置換基を導入したカチオンとアクセプター分子の組み合わせであるアクセプター (A)・カチオン (C) 型 (A_2C 型) 有機伝導体の開発も行ってきた。機能性分子としては、安定有機ラジカル、フェロセン、電子供与性分子 (ドナー) や電子受容性分子 (アクセプター) などを用いて来た。このうち、ここで取り上げるのは安定有機ラジカルを用いたものである[4,5]。当初これらの研究で期待していたことは、伝導電子と磁性電子の相互作用による新しい物性の発現である。 λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ (BETS は BEDT-TTF の内側の4つのSがSeに置き換わった分子) [6] において、伝導電子と磁性電子とがカップルした様々な興味深い物性が観測されたのがきっかけで、有機ラジカルならFeとは違って最外殻に価電子が存在するため、伝導電子と磁性電子の相互作用 (λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ では温度にして8 K 程度) は飛躍的に大きくなるとの期待からだった。この20年の間に、結晶構造的にはドナーのS原子とラジカルのスピン中心に明らかに接触のある伝導体はいくつか得られたが、残念ながらこのような相互作用が有意に物性に現れる物質は今までには得られていない。

これらのイオンにはもう1つ特徴がある。図3に我々が今までに開発して来たアニオンやカチオンのうち代表的なものの分子構造を示した。ご覧の通り、これらのイオンの構造は大変複雑で、分子にはこれといった対称性がなく異方的で、結構大きな分極を有している。この対イオンがアニオン層中で同じ方向に並ぶことによって生じた分極が電子物性に影響を与える有機伝導体がいいろいろ得られて来ていて、令和2年度の大阪大学低温センター研究報告書にて紹介させて頂いた[7]。

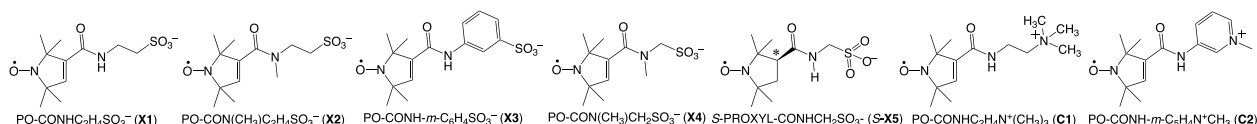


図3. 我々が開発して来た代表的な安定有機ラジカル誘導体の対イオン分子

この研究ノートでは、キラル有機伝導体、 β'' -(BEDT-TTF) $_2$ (*rac*- and *S*-X5) [8,9] について紹介する。キラルな有機伝導体は世界中で今まで盛んに作られて来ていて、最近、カーボンナノチューブや有機伝導体でキラル磁気異方性が観測され、さらに研究が活発になっている。キラル伝導体では中心対称性が破れているため、伝導度の方向依存が観測される可能性がある。例えば、右に進む電子と左に進む電子の数に差があり、完全に打ち消し合えない可能性がある。極性伝導体の場合もやはり中心対称性が破れ、結晶全体にわたって分極しているため、右に進む電子数と左に進む電子数が異なり、その差の分だけは定常波 (バンド絶縁体) になり得ないため伝導電子として残り、無極性伝導体より良導体になる可能性がある。今回は、 β'' -(BEDT-TTF) $_2$ (*rac*- and *S*-X5) がほぼ同形結晶になったため、構造と物性を比較した。この場合は、*rac*-体よりも*S*-体の方が電気をよく流す可能性がある。

3. 結果と考察

β'' -(BEDT-TTF)₂(*rac*- and *S*-X5)の結晶構造 (28, 29 K でそれぞれ測定) を図4a と b に示した。空間群は前者は $P\bar{1}$ 、後者は $P1$ であるものの格子定数はほとんど同じで、ほぼ同形であり、*S*-体には*の付いた不斉中心の炭素原子以外には擬対称中心がある (図5)。*rac*-体 と *S*-体のドナー配列を図4c と d に示した。両者はほとんど同じに見える。ドナー層が電気を流し、一方アニオン層は絶縁層

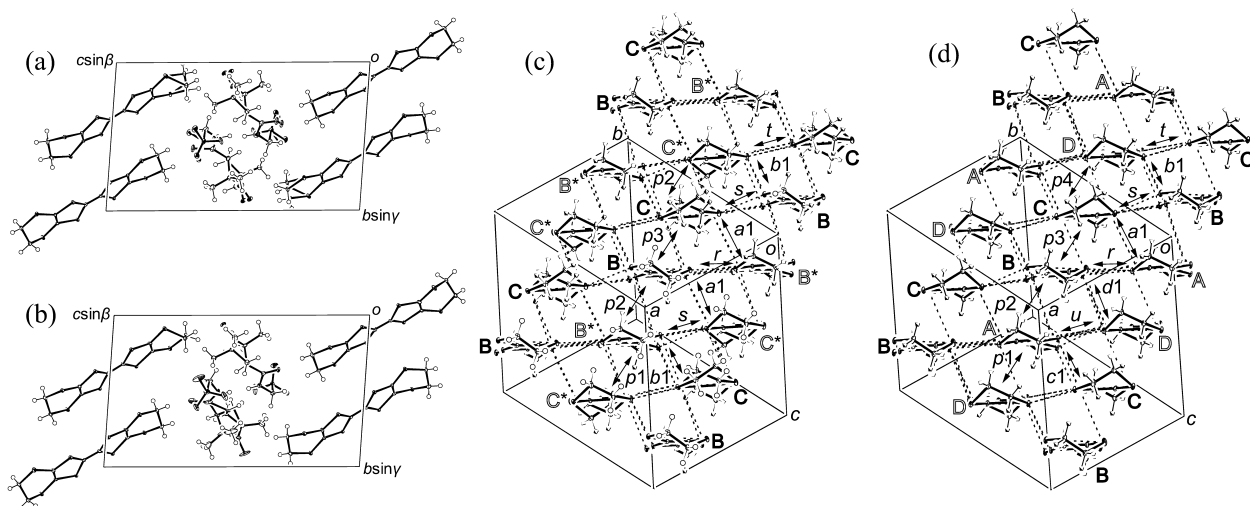


図4. *rac*-体(a)および*S*-体(b)の結晶構造と*rac*-体(c)および*S*-体(d)のドナー配列。

である。つまり、ドナー配列が電子物性を決めているので、両者の電子物性はほとんど同じはずである。ドナー層についてバンド計算を行ったところ、室温から28-29 K までほぼ全く同じバンド分散と Fermi 面を有していた (図6)。よって、室温から低温まで同じ物性を示すことが期待できる。続いて電気伝導度の温度依存性を図7 に示した。両塩とも金属絶縁体転移 (MI) を起こし、転移温度は降温 (T_{MI}^{Down}) では220 K 付近, 昇温 (T_{MI}^{Up}) では270K 付近であり、またヒステリシスを示したことから、1次転移であることが示唆された。ラセミ体の方が若干大きなヒステリシスループを有していたが、転移温度、挙動ともほぼ同じであった。また室温の抵抗率は

S-体では $0.195 \Omega \cdot \text{cm}$ と*rac*-体 ($0.126 \Omega \cdot \text{cm}$) よりもわずかに大きい程度で、ほぼ同じ抵抗率と言える。ところが30 K での抵抗率を比べてみると、*S*-体では $2.42 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ なのに対して、*rac*-体では $4.55 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ と、およそ3桁ほどキラル体の方が大きな抵抗率を有していた。40 K 付近の活性化エネルギーも、*S*-体 (14.3 meV) は*rac*-体 (5.8 meV) よりおよそ2.5 倍大きな値を有していた。この違いがキラリティーの導入によって生じたことは間違いない。しかし、キラリティー導入による対称性の破れでこの差が生じたとすれば、キラル体の方が伝導性は良好なはずなのに、実際は逆である。そこで私達は次のような理由を考えた。

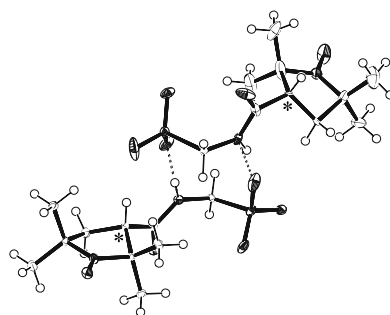


図5. *S*-体中の結晶学的に独立なアニオン2分子の構造。
-NHCH₂SO₃⁻間に水素結合 (点線) がある。本来は右側の分子の不斉炭素中心には*S*:*R*=76:24の disorder があるが、*S*-体のみを示した。

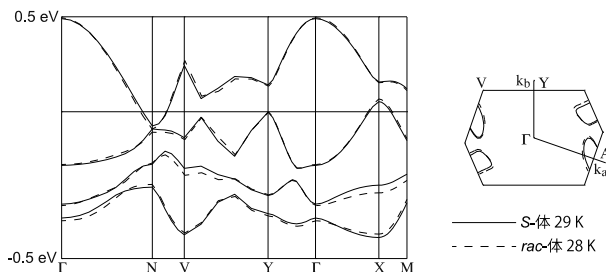


図6. *S*-体 (29 K) および*rac*-体 (28 K) のバンド構造

アニオン2分子の双極子モーメントを計算することにより-CH基1つの分極を計算すると、0.6 D となった。これは水分子 (1.8 D) の1/3 程度の値である。分極を電位に直す式[10]で計算すると、0.36 eV になる。そしてこの分極の向きは2次元伝導面の法線方向であった。つまり、0.36 V だけ隣接ドナー層に電位がかかっていることになる。なお、この電位はラセミ体の活性化エネルギーよりも2桁大きい。この分極による電位、0.36 V がラセミ体の活性化エネルギーよりも2桁も大きいいため、伝導層に影響を与え、特異な電子構造を有する絶縁層を与えているのではと考えた。

さて、 β'' -配列の塩では、電荷分離という状態になって絶縁化すると考えられている。BEDT-TTF分子の平均価数は+0.5価であるが、価数が分子ごとにズレ、大きくなったり小さくなったりして電荷が分離し、電子が局在化（絶縁化）することを電荷分離とか電荷不均化と呼んでいる。BEDTTTFの価数はX線結晶構造解析から得られた結合距離から経験的に求めることができ[11]、その結果を表1に示した。*rac*-体ではA分子とB分子、C分子とD分子は結晶学的に同じ分子であるので、同じ価数を有しているのに対して、*S*-体ではA, B, C, Dが全て異なる値を有している。

rac-体は対称中心を有しているので極性は原理的に示せないのに対して、*S*-体では結晶全体にわたる極性を有する可能性がある。B, C分子をダイマーと考えると、このダイマーはA, D分子のダイマーよりも図8に示した模式図で左に位置している。このため、B, CダイマーとA, Dダイマーの価数に差があると、ドナー層に分極があることになる。そこでまず、表1の右1番下の縦線の欄を見て欲しい。 -0.196 となっている。これは、図8aに示したように106 K ではアニオンの分極方向と同じ方向にドナー層が分極し、 $\rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow$ と並んで、結晶表面以外に分極を打ち消していることになる。一方、最低温では、横線の欄であるが、 0.112 となり、図8bに示したように分極が逆転し、アニオ

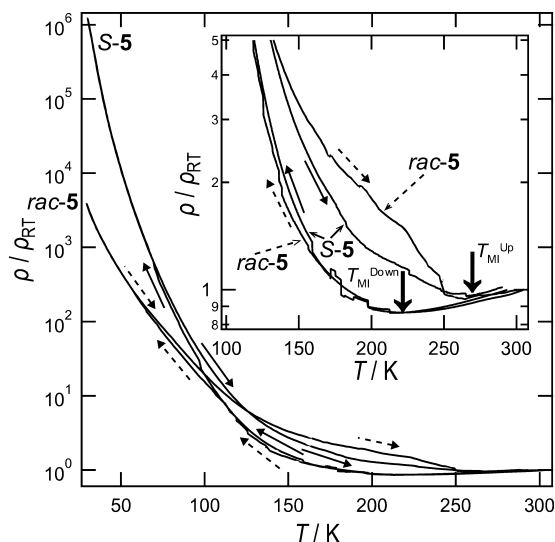


図7. *rac*-体と *S*-体の電気抵抗率

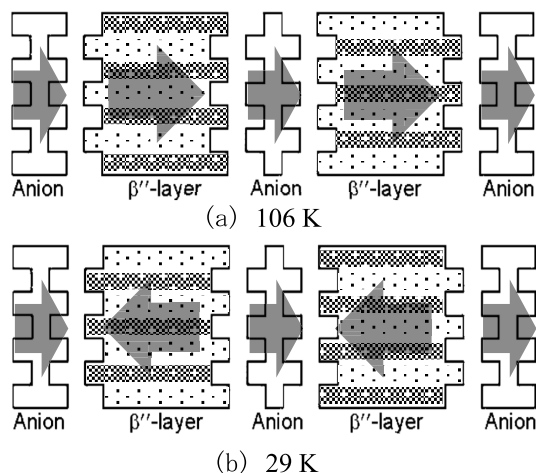


図8. (a)106 K、(b)29 K での *S*-体の分極構造の模式図。ドナー層中の色の濃い部分と薄い部分はそれぞれ価数の大きいドナーのダイマーと価数の小さいドナーのダイマーを示している。

表1. 各BEDT-TTF分子の価数（規格化後）

	<i>Rac</i> -				<i>S</i> -		
	28 K	106 K	295 K		29 K	106 K	290 K
A = B	0.480	0.457	0.352	A	0.475	0.511	0.369
B	0.480	0.457	0.352	B	0.514	0.440	0.502
C	0.520	0.543	0.648	C	0.542	0.462	0.479
D = C	0.520	0.543	0.648	D	0.469	0.587	0.650
C + D	1.040	1.086	1.296	C + D	1.011	1.049	1.129
A + B	0.960	0.914	0.704	A + B	0.989	0.951	0.871
Diff.	0.080	0.172	0.592	Diff.	0.022	0.098	0.258
B + C	0.500	0.500	0.500	B + C	1.056	0.902	0.981
A + D	0.500	0.500	0.500	A + D	0.944	1.098	1.019
Diff.	0.000	0.000	0.000	Diff.	0.112	0.196	0.038

ンの分極と反対方向にドナー層は分極し、 $\rightarrow\leftarrow\rightarrow\leftarrow\rightarrow\leftarrow$ と並んで、表面も含めて結晶全体に渡る分極を打ち消している。アニオン層の0.36 V の電位に相当する分極がドナー層の絶縁状態に有意な影響を与え分極させ、ラセミ体の絶縁状態よりも強固な絶縁状態になったのではと私達は考えている。つまり、図5 に示した、*のついたわずか-CH 基 1 つの分極が低温の電子状態を変えたことになる。例えば、 κ -(BEDT-TTF)₂[CuN(CN)₂]Br という有機超伝導体では、Br を Cl を置き換えると、結晶構造は同じなのに半導体へ、また、BEDT-TTF の水素原子を重水素原子に置き換えるだけでも物性が大きく変わる。ただし、これはこの物質が超伝導と半導体の相境界に位置しているからと説明されている。この研究ノートで取り上げた物質では基底状態は絶縁体であり、相境界には位置していない。我々は-CH 基 1 つの分極が基底状態を変え、S-体では特異な絶縁体状態が実現していると考えている。ドナーの分極方向が変わる29 と106 K の間で何が起きているのか、今後研究を進めていく予定である。

さて、このような極性結晶では、結晶の表と裏の見た目に違いがあることが一般的に知られていて、今回取り上げたS-体でも違いがあったので、図9 に結晶の写真を示した。表がつるつるなのに対して裏はたくさんのスジが入っている。なお、多数の結晶を調べたわけでは無いので、全ての結晶で同じかどうかはわからないが、少なくともこの結晶では、つるつるの表がアニオンの分極の+側になっていることをX線構造解析で確認している。

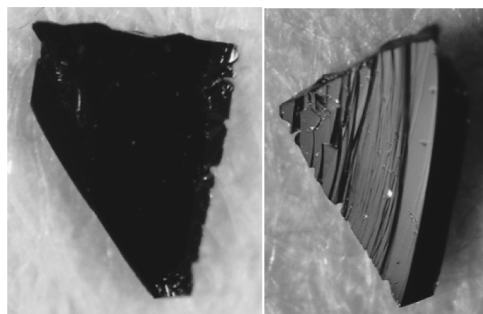


図9. S-体単結晶の表(左)と裏(右)の写真

6. 終わりに

大学2年生の時に高校の先生からいただいた現代化学(1988年当時はバイオブームで、現代化学には生命化学の記事ばかりが載っていて、面白くなかった)のバックナンバーの中に「金属状態は安定か」[12]という記事があるのを見つけ、そこに、「我々の周囲には、金属よりも非金属が、また、簡単な構造よりも複雑な構造が多い理由」としてパイエルズ転移が紹介されていて、これがあまりに面白く、低次元伝導体の一種である有機伝導体の研究に携わるようになり、今に至っている。最後までお読みくださりありがとうございました。28-29 K のX線測定は分子科学研究所にて行いました。ご尽力いただいた岡野芳則氏に感謝いたします。なお、本研究は大阪大学の修士を2019年に修了した河野晶子氏が主に行った研究である。

参考文献

- [1] F. Wudl, G. M. Smith, and E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1453-1454 (1970).
- [2] 鹿兒島誠一, *低次元電子の不思議*, 丸善 (1986).
- [3] 加藤礼三, *分子の国の伝導電子*, 岩波書店 (2001).
- [4] 坏 広樹, *兵庫県立大学理学部低温センターだより*, **3**, 3-11 (2010).
- [5] 坏 広樹, *兵庫県立大学理学部低温センターだより*, **2**, 9-17 (2009).
- [6] 小林速男, 小林昭子, *Netsu Sokutei*, **40**, 133-138 (2013).
- [7] 坏 広樹, *令和2年度大阪大学低温センター研究報告書*, 印刷中 (2021).
- [8] H. Akutsu, K. Sato, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, S.S. Turner, *J. Mater. Chem.* **18**, 3313-3315 (2008).
- [9] H. Akutsu, A. Kohno, S. S. Turner, S. Yamashita, and Y. Nakazawa, *Mat. Adv.*, **1**, 3171-3175(2020).
- [10] M. Suda, N. Kameyama, A. Ikegami, and Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 865-870 (2009).
- [11] P. Guionneau, C.J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M.R. Truter, M. Kurmoo, and P. Day, *Synth. Met.*, **86**, 1973-1974 (1997).
- [12] 小林浩一, *現代化学*, **103** (10 月号), 24-32 (1979).